

51

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



Int. Cl.:

C 07 f, 9/50
C 08 k, 1/60
C 08 f, 45/62
C 08 g, 51/62

52

Deutsche Kl.: 12 o, 26/01
39 b8, 1/60
39 b4, 45/62
39 b5, 51/62

10

11

21

22

43

Offenlegungsschrift 2254 902

Aktenzeichen: P 22 54 902.6
Anmeldetag: 9. November 1972
Offenlegungstag: 17. Mai 1973

RECEIVED

DEC 17 2001

LARRY D. TIMBERLAKE

Ausstellungspriorität: —

RECEIVED

DEC 17 2001

30

Unionspriorität

32

Datum: 12. November 1971

LARRY D. TIMBERLAKE

33

Land: V. St. v. Amerika

31

Aktenzeichen: 198405

34

Bezeichnung: Flammhemmende Verbindungen

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

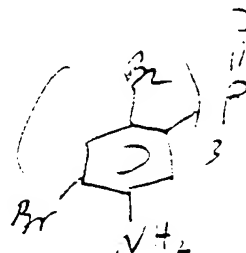
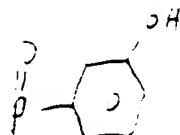
71

Anmelder: M & T Chemicals Inc., New York, N. Y. (V. St. A.)

Vertreter gem. § 16 PatG. Fincke, H., Dr.-Ing.; Bohr, H., Dipl.-Ing.; Staeger, S., Dipl.-Ing.;
Patentanwälte, 8000 München

72

Als Erfinder benannt: Sukman, Edwin Louis, Fanwood;
Kushlefsky, Bernard George, Edison; N. J. (V. St. A.)



DT 2 254 902

2254902

H & T Chemicals Inc.
New York, N.Y., U.S.A.

Flammhemmende Verbindungen

Priorität: 12. 11. 1971 - U.S.A.

Die Erfindung bezieht sich auf neue, reaktive flammhemmende Mittel und auf Polyurethane und andere Kondensationspolymere, bei denen mindestens ein Teil der Wiederholungseinheiten sich von halogenierten Phosphinoxiden ableitet, welche zwei oder mehr Amino- und/oder Hydroxylradikale enthalten. Die Erfindung bezieht sich weiterhin auf flammhemmende Polymere und Harze, denen kein Antimonoxid zugesetzt werden muß, um eine annehmbare Flammhemmung bei verhältnismäßig niedrigen Konzentrationen von flammhemmenden Mitteln zu erzielen.

BAD ORIGINAL

309820/1075

Durch die zunehmende Verwendung von polymeren Materialien, wie z.B. in der Bauindustrie, wurden die flammhemmenden Eigenschaften dieser Materialien immer wichtiger. Wegen zunehmend strenger Gesetzesvorschriften wurden Anstrengungen gemacht, Zusätze für Polymere und Harze zu entwickeln, welche die Flammhemmung verbessern, ohne daß sie dabei andere erwünschte Eigenschaften der fertigen Zusammensetzung in abträglicher Weise beeinflussen.

Neben einem guten Verhalten sind die Kosten des flammhemmenden Mittels ein wichtiger Faktor für kommerzielle Anwendungen, bei denen tonnenweise Polymere in einem einzigen Arbeitsgang hergestellt und verarbeitet werden.

Die verschiedensten Antimonverbindungen, wie z.B. Antimonoxid, verleihen in Verbindung mit halogenhaltigen Verbindungen, wie z.B. halogenierten Kohlenwasserstoffen, vielen Polymerzusammensetzungen flammhemmende Eigenschaften, ohne daß sie ihre Stabilität beim Gebrauch oder während der Herstellung in abträglicher Weise beeinflussen. Die Antimon-Verbindung verringert die Menge der Halogenverbindung, die erforderlich ist, einen bestimmten Grad von Flammhemmung zu erzielen. Ein Hauptnachteil von Antimonverbindungen ist ihr abträglicher Einfluß auf die optischen Eigenschaften von polymeren Materialien, wenn die Verbindungen in Konzentrationen verwendet werden, die nötig sind, einen ausreichenden Grad von Flammhemmung zu erzielen.

Viele ansonsten brauchbare flammhemmende Mittel sind so flüchtig und/oder instabil, daß ein beträchtlicher Anteil bei den erhöhten Temperaturen verloren geht, welche während des Mischens und Formens von geschmolzenen Polymerzusammensetzungen verwendet werden. Dies gilt insbesondere für Polyester, die bei Temperaturen über ungefähr 250°C schmelzen.

Es ist allgemein bekannt, daß Polymeren flammhemmende Eigenschaften dadurch erteilt werden können, daß man ein oder mehrere halogenierte di- oder polyfunktionelle Verbindungen als Comonomere verwendet. Beispielsweise wurden Polyester unter Verwendung von chlorierten oder bromierten Diolen und/oder Dicarbonsäuren, welche aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffstrukturen aufweisen, hergestellt. Die aliphatischen Verbindungen sind verhältnismäßig instabil, was zur Folge hat, daß etwas Halogen während der herkömmlichen Verarbeitung des Polymers entwickelt wird, wodurch dem Endprodukt eine unerwünschte Färbung erteilt wird.

Chlorierte Verbindungen sind insgesamt weniger erwünscht, da hohe Konzentrationen erforderlich sind, um eine wirksame Menge Chlor bei den Flammentemperaturen zu erhalten.

Monomere, bei denen Bromatome an aliphatische, aromatische oder cycloaliphatische Kohlenwasserstoffradikale gebunden sind, sind beträchtlich weniger stabil als die entsprechenden chlorierten Derivate. Während der Verarbeitung des Polymers geht gewöhnlich ein Teil des Broms verloren. Dagegen ist die Bindung zwischen Chlor und einem aromatischen Kohlenwasserstoffradikal so stark, daß bei den Flammentemperaturen nur ein verhältnismäßig kleiner Teil des verfügbaren Chlors entwickelt wird. Es sind deshalb außergewöhnlich hohe Konzentrationen dieser Verbindungen erforderlich, um einen brauchbaren Grad von Flammhemmung zu erzielen.

Ein erstes Ziel der Erfindung ist es, wirksame flammhemmende Mittel zu schaffen, die in das Gerüst von Polyestern, Polyamiden und anderen Polymeren einverleibt werden können, wobei mindestens ein Teil der bei der Herstellung des Polymers verwendeten Monomere mit Hydroxyl- und/oder Aminradikalen reagiert.

BAD ORIGINAL

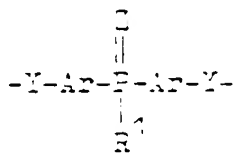
309820/1075

Ein zweites Ziel der Erfindung ist die Schaffung einer Klasse von flammhemmenden Mitteln, die bei den Temperaturen stabil sind, die während der Verarbeitung des Polymers verwendet werden, die sich aber trotzdem bei den Flammentemperaturen unter Infreisetzung von Halogen leicht zersetzen.

Ein weiteres Ziel der Erfindung ist die Schaffung von wirksamen flammhemmenden Mitteln, welche nicht die erwünschten Eigenschaften der fertigen Polymerzusammensetzung in abträglicher Weise beeinflussen.

Es wurde nunmehr gefunden, daß Polymeren brauchbare bis vorzügliche flammhemmende Eigenschaften erteilt werden können, wenn man in die Struktur des Polymers eine wirksame Menge eines halogenierten Phosphinoxids oder -sulfids, das zwei oder mehr Amino- oder Hydroxylradikale aufweist, einarbeitet.

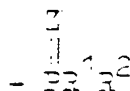
Die vorliegende Erfindung betrifft also neue flammhemmende Kondensationspolymere, bei denen mindestens ein Teil der Wiederholungseinheiten sich von Verbindungen ableitet, die mit Amino- oder Hydroxylradikale enthaltenden Verbindungen reagieren, wobei die Polymere dadurch gekennzeichnet sind, daß zwischen ungefähr 40 und 60 Gew.-% der genannten Polymere aus Wiederholungseinheiten der allgemeinen Formel



bestehen, worin Ar für ein Arylenkohlenwasserstoffradikal steht, das bis zu 12 Kohlenstoffatome und ein oder mehrere Brom- und Chloratome enthält; R für ein ArYH-, Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl-, Alkaryl- oder Aralkylkohlenwasserstoffradikal

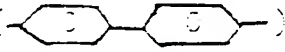
steht; Y für das zweiwertige Radikal $-NH-$ oder $-C-$ steht; und Z für Sauerstoff oder Schwefel steht.

Die vorliegende Erfindung betrifft auch Polymere, die eine Vielzahl von abhängenden Gruppen aufweisen, welche in einem Radikal der Formel



enden, worin Ar, R^1 , Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen besitzen und R^2 für $ArYH$ oder R^1 steht.

Eine Klasse von erfindungsgemäßen flammhemmenden Polymeren leitet sich mindestens teilweise von halogenierten aromatischen oder gemischt-aromatisch-aliphatischen Phosphinoxiden oder -sulfiden ab, worin mindestens zwei funktionelle Gruppen, die aus Hydroxyl- und Aminoradikalen ausgewählt sind, an aromatische Kohlenwasserstoffstrukturen gebunden sind.

Die Phosphinoxide besitzen die allgemeine Formel $(HY-Ar)_2R^1P=Z$, worin Ar für ein Arylenkohlenwasserstoffradikal steht, das bis zu 12 Kohlenstoffatome und ein oder mehrere Brom- und Chlortome enthält; R^1 für ein $ArYH$ -, Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl-, Alkaryl- oder Aralkylkohlenwasserstoffradikal steht; Y für das Radikal $-NH-$ oder $-C-$ steht; und Z für Sauerstoff oder Schwefel steht. Das Radikal Y kann in der ortho-, meta- oder para-Stellung zu dem Kohlenstoffatom angeordnet sein, das an das Phosphoratom gebunden ist. Ar kann Phenyl-, Naphthyl- oder Biphenyl- () sein. Die Radikale Ar und R^1 können inerte Substituenten enthalten, welche die flammhemmenden Eigenschaften der Verbindung nicht in abträglicher Weise beeinflussen. Beispiele für geeignete Substituenten sind Alkoxy-, Nitro-, Halogen- und Aryloxyradikale.

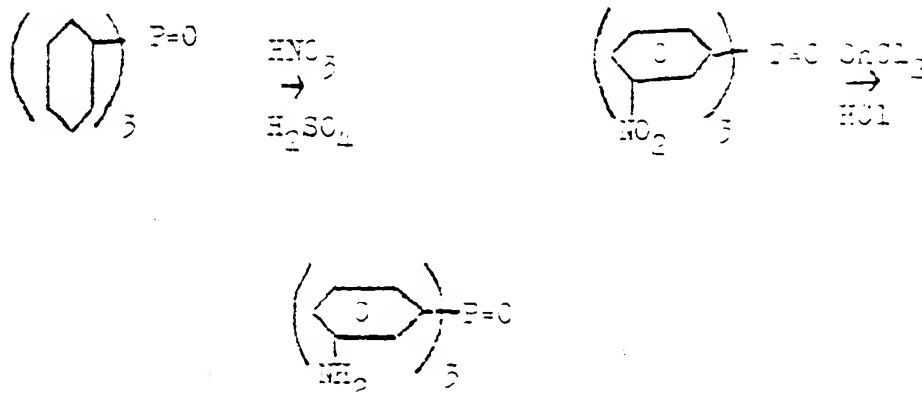
Die halogenierten Phosphinoxide werden dadurch hergestellt, daß man Chlor oder Brom mit Phosphinoxiden umsetzt, welche mindestens ein amino- oder hydroxyl-substituiertes aromatisches Kohlenwasserstoffradikal enthalten. Das Verfahren für die Herstellung dieser Phosphinoxide richtet sich nach der Verfügbarkeit der Ausgangsmaterialien und den jeweiligen Stellungen des Phosphoratoms und des Amino- oder Hydroxylradikals am aromatischen Kohlenwasserstoffradikal. Einige der bevorzugten präparativen Verfahren sind weiter unten zusammengefaßt. Die Reaktionsbedingungen und gegebenenfalls erforderliche Katalysatoren sind allgemein bekannt und werden nicht näher beschrieben.

A. Triarylphosphinoxide

1. Ein Amino- oder Hydroxylradikal in der meta-Stellung, bezogen auf das Phosphoratom.

Diese Verbindungen werden in zweckmäßigerweise durch Reduktion der entsprechenden nitrierten Derivate hergestellt.

Ein bevorzugtes Reduktionsmittel ist eine Lösung von Zinn(II)-chlorid und wässriger Salzsäure. Die betreffenden Reaktionen sind in der Folge an Hand von Triphenylphosphin als Ausgangsmaterial angegeben.



Katalytischer Wasserstoff kann ebenfalls zur Reduktion des Nitroradikals verwendet werden.

2. Eine Amino- oder Hydroxylgruppe befindet sich in ortho- oder para-Stellung, bezogen auf das Phosphoratom.

Ein zweckmäßiges Ausgangsmaterial für die Herstellung der Phenylderivate ist das entsprechende o- oder p-Chloroanilin. Die Aminogruppe wird vorzugsweise mit einer geeigneten Verbindung, beispielsweise Hexamethyldisilazan, umgesetzt, um sie während der nachfolgenden Verfahrensstufen zu deaktivieren. Dies verringert die Menge an Magnesium, die während der Herstellung des Grignard-Reagenzes, d.h. eines Aminophenylmagnesiumhalogenids, verbraucht wird, welches anschließend mit Phosphoroxychlorid umgesetzt wird, um das entsprechende Tri-(aminoaryl)-phosphinoxid herzustellen.

Andere aromatische Phosphinoxide können unter Verwendung der entsprechenden aminosubstituierten Naphthaline oder Biphenyle hergestellt werden.

B. Gemischte Aryl-alkyl-phosphinoxide

Diese Verbindungen werden in zweckmäßiger Weise dadurch hergestellt, daß man das gewünschte aminosubstituierte Arylmagnesiumhalogenid, worin die Aminogruppe vorzugsweise wie in vorhergehenden Abschnitt beschrieben geschützt ist, mit dem entsprechenden Alkylchlorophosphinoxid umsetzt. Beispielsweise sind die Ausgangsmaterialien für die Herstellung von p-Aminodiphenyl-methyl-phosphinoxid: Methyldichlorophosphinoxid und p-Aminophenylmagnesiumchlorid. Das p-Aminophenylmagnesiumchlorid kann hergestellt werden, wie es in den nachfolgenden Beispielen beschrieben ist.

Triaryl oder gemischte Aryl-alkyl-phosphinsulfide werden in zweckmäßigerweise dadurch hergestellt, daß man das entsprechende Phosphin mit elementarem Schwefel umsetzt. Die Phosphine können ihrerseits dadurch hergestellt werden, daß man das entsprechende Arylmagnesiumhalogenid mit Phosphor-trichlorid oder einem Mono- oder Dialkyl-phosphorchlorid umsetzt.

Eine genauere Beschreibung der synthetischen Verfahren zur Herstellung der Phosphorverbindungen, die als Ausgangsmaterialien für das erfindungsgemäße Verfahren verwendet werden, ist zusammen mit entsprechenden Literaturhinweisen in einem Buch von G. Kosolapoff mit dem Titel "Organophosphorus Compounds" enthalten, welches durch John Wiley and Sons, New York (1950) herausgegeben wurde.

Es wird bevorzugt, die hydroxyl- und weniger die aminosubstituierten Arylphosphinoxide für die Halogenierungsreaktion zu verwenden. Diese Verbindungen können leicht dadurch hergestellt werden, daß man die entsprechende aminosubstituierte Verbindung mit einem Alkalimetallnitrit umsetzt und hierauf das entstandene Diazoniumsalz hydrolysiert.

Die Halogenierung der amino- oder hydroxylsubstituierten Aryl- oder gemischten Aryl-alkyl-phosphinoxide und -sulfide kann leicht unter Verwendung von Brom oder Chlor bewerkstelligt werden. Durch entsprechende Kontrolle der Menge des zugesetzten Halogens können 1 bis 3 Halogenatome in eine jede der im Molekül anwesenden aromatischen Kohlenwasserstoffstrukturen eingeführt werden, vorausgesetzt, daß diese Radikale ein Amino- oder Hydroxylradikal enthalten.

BAD ORIGINAL

309820/1075

Das Halogen wird vorzugsweise bei Raumtemperatur zu einer wässrigen Suspension des Ausgangsmaterials zugegeben. Die Temperatur des Reaktionsgemischs kann während der Zugabe spontan steigen, beispielsweise bis zu 60°C. Im Anschluß an die Beendigung der Zugabe kann es erwünscht sein, das erhaltene Gemisch auf Rückflußtemperatur zu erhitzen, um eine vollständige Reaktion sicherzustellen. Das feste Produkt, welches Aminoradikale enthält, kann dadurch ausgefällt werden, daß man das Reaktionsgemisch mit einer wässrigen Base, beispielsweise Natriumhydroxid, behandelt, welche die Aminogruppe von der quaternisierten Form in das freie Amin umwandelt. Verbindungen, die Hydroxylradikale enthalten, sind in wässrigen Lösungen von Mineralsäuren unlöslich.

Die Konzentration des halogenierten Phosphinoxids; die eine wirksame Flammhemmung ergibt, entspricht zwischen ungefähr 6 und 15 Gew.-% Brom oder 12 bis 30 Gew.-% Chlor, bezogen auf die gesamte Polymerzusammensetzung. Wenn die Anzahl der Halogenatome im Molekül zunimmt, ist eine entsprechende niedrige Konzentration an Phosphinoxid erforderlich.

Eine Art von flammhemmendem Polymer wird dadurch hergestellt, daß man mindestens ein halogeniertes Phosphinoxid, das zwei oder mehr Amino- und/oder Hydroxylradikale enthält, mit verschiedenen Typen von polyfunktionellen Verbindungen umsetzt, um polymere Kondensationsprodukte, beispielsweise Polyester, Polyurethane und Polyamide, herzustellen. Brauchbare Coreaktionsteilnehmer sind z.B.: Di- oder Polyisocyanate, Di- oder Polycarbonsäuren, Di- oder Bis-phenole, Verbindungen, die ein oder mehrere Epoxidgruppen enthalten.

Wenn eine vernetzte Struktur erwünscht ist, dann sollte mindestens eines der Monomere drei oder mehr funktionelle Gruppen enthalten. Vorzugsweise ersetzen die halogenierten Phosphin-oxide und -sulfide einen Teil oder die Gesamtmenge eines der üblichen Diamine, Diole usw., die bei der Herstellung der flammhemmenden Polymere verwendet werden. Die Reaktionsbedingungen und Katalysatoren, die sich für die Herstellung der verschiedensten Arten von Kondensationspolymeren eignen, die mit den vorliegenden flammhemmenden Mitteln verwendet werden können, sind in der Technik allgemein bekannt und brauchen hier nicht näher beschrieben zu werden. Bevorzugte Ausführungsformen sind in den beigefügten Beispielen angegeben.

Kondensationspolymere, in welche die halogenierten Phosphin-oxide und -sulfide einverleibt werden können, sind z.B. Polyurethane, Polyester (sowohl gesättigte als auch ungesättigte), Polyamide, Polvinide und Polyesteramide wie auch andere, worin mindestens eines der bei der Herstellung des Polymers verwendeten Monomere mit den funktionellen Gruppen (Amino- oder Hydroxylgruppen) reagiert, die in dem Phosphinoxid oder -sulfid anwesend sind.

Eine zweite Type von flammhemmenden Polymer zeigt eine vernetzte Struktur und wird dadurch erhalten, daß man ein oben beschriebenes halogeniertes Phosphinoxid mit einem Polymer der Kondensations- oder Additionstypen umsetzt, das abhängende funktionelle Gruppen enthält, welche mit den funktionellen Gruppen des Phosphinoxids reagieren, wobei stabile Derivate, beispielsweise Ester und Amide, entstehen.

Alternativ können die halogenierten Phosphinoxide mit geeigneten Monomeren umgesetzt werden, um ein polymeres Derivat herzustellen, das dann mit dem flammhemmend zu machenden Polymer zusammengemischt wird. Auf diese Weise kann einem

Polymer eine ausreichende Flammhemmung erteilt werden, ohne daß dessen Grundgerüststruktur gestört wird. Die Kristallinität und andere erwünschte physikalische Eigenschaften des Polymers werden nicht in abträglicher Weise beeinflusst.

Polyurethane, welche halogenierte Phosphinoxide enthalten, können dadurch hergestellt werden, daß man ein Phosphinoxid, das Hydroxylradikale enthält, mit ein oder mehreren difunktionellen Isocyanaten umsetzt. Alternativ können die aminosubstituierten Phosphinoxide einen Teil des Polyols ersetzen, das zur Herstellung der Polyurethane verwendet wird. Das erhaltene Polymer enthält sowohl Urethan- als auch Harnstoffreste, welche die Wiederholungseinheiten miteinander verbinden.

Die erfindungsgemäßen halogenierten aromatischen Phosphinoxide können auch als flammhemmende Zusätze für vorgebildete Polymere, beispielsweise Polyolefine, verwendet werden, um der erhaltenen Zusammensetzung flammhemmende Eigenschaften zu erteilen. In diesem Fall bleiben die Hydroxyl- und Aminogruppen unverändert.

Die Flammhemmung kann wie folgt gemessen werden. Der Sauerstoffbeschränkungsindexwert (L.O.I. = Limiting Oxygen Index) stellt ein brauchbares Kriterium für die Bestimmung der Brennbarkeit von verschiedenen Materialien dar. Das Verfahren, welches zur Bestimmung dieses Werts für Polymerproben verwendet wird, ist in ASTM Test Method No. D-2865-70 beschrieben. Testproben werden in ein vertikal angeordnetes Pyrex-Glasrohr von annähernd 3,9 cm Durchmesser und 45,0 cm Höhe eingebracht, welches ein Bett aus Glasperlen am Boden und einen Halter 15 cm über den Glasperlen aufweist, durch welchen die Proben in einer vertikalen Lage festgehalten werden. Das Gas wird an der Unterseite des Rohrs eingeführt, so daß es

durch die Glasperlen nach oben strömt. Das Gas besteht aus reinem Stickstoff, reinem Sauerstoff oder einem bestimmten Gemisch aus den beiden. Die Gasströmung wird mit Hilfe von geeigneten Ventilen und Strömungsmessern eingestellt und überwacht. Der Test wird dadurch ausgeführt, daß die Testprobe mit einer Flamme in Berührung gebracht wird und die minimale Sauerstoffkonzentration bestimmt wird, die erforderlich ist, um das Brennen zu unterhalten. Der Sauerstoffbeschränkungswert wird dann unter Verwendung der folgenden Formel errechnet:

$$\text{Sauerstoffbeschränkungswert} = \text{LOI} = \frac{[\text{O}_2]}{[\text{O}_2] + [\text{N}_2]} \times 100$$

worin $[\text{O}_2]$ die Mindestsauerstoffkonzentration ist, welche für die Unterhaltung des Brennens erforderlich ist, und $[\text{N}_2]$ die entsprechende Konzentration des Stickstoffs ist.

Proben, die einen Sauerstoffbeschränkungsindexwert von weniger als 21,0 zeigen, brennen leicht in Luft, wogegen solche, die einen Sauerstoffbeschränkungsindexwert von mehr als 21,0 aufweisen, in Luft nur schlecht oder überhaupt nicht brennen.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher erläutert. Alle Teile sind Gewichtsteile.

Beispiel 1

A. Herstellung von Tris-(m-nitrophenyl)-phosphinoxid

Ein Gemisch aus 600 g (6,7 Mol) konzentrierter Salpetersäure und 1500 g (14,9 Mol) konzentrierter (97,4 Gew.-%) wässriger Schwefelsäure wurde in einen Reaktionsbehälter eingebracht,

der mit einem Rückflußkühler, einem Thermometer und einem mechanisch angetriebenen Rührer ausgerüstet war. Der Inhalt des Kolbens wurde gerührt und auf 15°C abgekühlt, worauf 300 g (1,08 Mol) Triphenylphosphinoxid in kleinen Portionen zugegeben wurden, derart, daß die Temperatur des Reaktionsgemischs zwischen 15 und 20°C blieb. Im Anschluß an die Beendigung der Zugabe wurde das Reaktionsgemisch weitere 15 min gerührt, und dann in 5 l eines Eis/Wasser-Gemischs eingeschüttet. Das ausgefallene feste Material wurde abfiltriert und aufeinanderfolgend mit Wasser, siedendem Äthanol und kaltem Äthanol gewaschen. Das getrocknete Produkt, welches 392 g wog, wurde dadurch weiter gereinigt, daß 100 g dieses Produkts in 500 ml siedender Essigsäure aufgelöst wurden, die erhaltene Lösung zur Abtrennung von ungelösten Feststoffen filtriert wurde und das Produkt durch Zugabe von 2 l Äthanol ausgefällt wurde. Im Anschluß an eine Waschung mit Äthanol schmolz das getrocknete Produkt zwischen 241 und 242°C. Es wurde festgestellt, daß es 9,80 Gew.-% Stickstoff enthielt. Der theoretische Wert hierfür ist 10,2 Gew.-%.

3. Herstellung von Tris-(m-aminophenyl)-phosphinoxid

Ein Gemisch aus 246 g Wasser, 1515 ml konzentrierter wässriger Salzsäure (entsprechend 18,2 Mol Chlorwasserstoff) und 1295 g (6,82 Mol) wasserfreiem Zinn(II)-chlorid wurden in einen Reaktionsbehälter eingebracht, der mit einem mechanisch angetriebenen Rührer, einem Thermometer und einem Rückflußkühler ausgerüstet war. Zu diesem Gemisch wurden 256,5 g (0,622 Mol) Tris-(m-nitrophenyl)-phosphinoxid zugegeben, welches wie in Teil A dieses Beispiels hergestellt worden war. Die Zugabe erfolgte in kleinen Portionen, derart, daß die Temperatur des Reaktionsgemischs zwischen 80 und 95°C gehalten wurde. Nach beendeter Zugabe wurde das Reaktionsgemisch erst auf eine Temperatur von 90°C erhitzt, worauf es allmählich zu einer gekühlten wässrigen Lösung zugegeben

wurde, die 2005 g (50 Mol) Natriumhydroxid enthielt. Der ausgefallene Feststoff wurde mit Wasser gewaschen und anschließend in wässriger Schwefelsäure aufgelöst. Die erhaltene Lösung wurde mit Holzkohle behandelt, um einige gefärbte Verunreinigungen zu entfernen, worauf sie mit einer wässrigen Lösung von Natriumhydroxid behandelt wurde, um das Produkt auszufällen. Eine Umkristallisation aus Methanol ergab 145 g (72% Ausbeute) eines Feststoffs, der bei 256°C schmolz. Eine Analyse ergab, daß er 12,7 Gew.-% Stickstoff (theoretischer Wert 13,0 Gew.-%) enthielt.

C. Herstellung von Tris-(2,4-dibromo-5-aminophenyl)-phosphinoxid

Tris-(2,4-dibromo-5-aminophenyl)-phosphinoxid wurde dadurch hergestellt, daß 198 g (1,86 Mol) Brom tropfenweise zu einer wässrigen Suspension zugegeben wurden, welche unter Verwendung von 100 g (0,31 Mol) Tris-(m-aminophenyl)-phosphinoxid und 1500 ml Wasser hergestellt worden war. Die Bromzugabe erforderte ungefähr 2 st, währenddessen die Temperatur des Reaktionsgemischs auf 60°C stieg. Nach beendeter Bromzugabe wurde das Reaktionsgemisch mit 150 g festem Natriumhydroxid vereinigt. Das ausgefallene feste Material wurde aus Äthanol umkristallisiert. Das getrocknete Produkt enthielt 61,4 Gew.-% Brom und schmolz zwischen 200 und 210°C unter Anzeichen von Zersetzung.

Beispiel 2 Tris-(m-hydroxyphenyl)-phosphinoxid

Tris-(m-hydroxyphenyl)-phosphinoxid wurde dadurch hergestellt, daß 77 g der entsprechenden Aminoverbindung, die gemäß Abschnitt 3 von Beispiel 1 hergestellt worden war, als Lösung

in wässriger Schwefelsäure mit einer wässrigen Lösung, die 48,3 g Natriumnitrit enthielt, umgesetzt wurde und hierauf das erhaltene Reaktionsgemisch hydrolysiert wurde. Eine Methanollösung des gereinigten festen Materials (einmal umkristallisiert aus Methanol und ausgefällt in Wasser) wurde mit Brom wie oben behandelt, wobei ein Feststoff erhalten wurde, der 63,7 Gew.-% Brom enthielt.

Beispiel 5 Herstellung von bromiertem Methyl-bis-(m-amino-phenyl)-phosphinoxid

Methyl-diphenyl-phosphinoxid wurde durch allmähliche Zugabe einer Lösung, die 2,56 Mol Methylmagnesiumchlorid als Lösung in Tetrahydrofuran enthielt, zu 417 g Triphenylphosphinoxid, welches in 31 Tetrahydrofuran gelöst war, hergestellt.

Das Reaktionsgemisch wurde nach beendeter Zugabe ungefähr 8 st auf Rückflußtemperatur erhitzt und dann in 300 ml wässrige Salzsäure, welche die maximal lösliche Menge Natriumchlorid enthielt, eingegossen. Die organische Schicht wurde unter Verwendung von wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Die Entfernung des Lösungsmittels durch Destillation ergab 150 g (46% Ausbeute) eines Feststoffs, der zwischen 112 und 114°C schmolz und 14,0 Gew.-% Phosphor enthielt (theoretischer Wert für Methyl-diphenyl-phosphinoxid = 14,3%).

Methyl-bis-(m-nitrophenyl)-phosphinoxid wurde dadurch hergestellt, daß 400 g (1,85 Mol) Methyl-diphenyl-phosphinoxid einem Gemisch aus 750 g (1,34 Mol) 70%iger (Gewicht) wässriger Salpetersäure und 1875 g (18,5 Mol) konzentrierter Schwefelsäure zugegeben wurden. Das Reaktionsgemisch wurde dann in Eis/Wasser-Gemisch eingeschüttet. Nach einer Waschung mit siedendem Wasser und Trocknung wog das erhaltene feste Material

476 g (82,5% Ausbeute). Es enthielt 9,56 Gew.-% Stickstoff (theoretischer Wert = 9,15%). Diese Verbindung wurde dadurch in das Aminoderivat überführt, daß 1,32 Mol der Verbindung mit 9,5 Mol Eisenfeilspänen, 75 ml konzentrierter wässriger Salzsäure und 2 l Wasser vereinigt wurden. Das Reaktionsgemisch wurde auf eine Temperatur von 65 bis 70°C erhitzt, worauf die Reaktion sich selbst unterhielt. Es wurde ein Kühlbad verwendet, um die Temperatur auf 95°C zu halten. Nachdem die Temperatur zu fallen begonnen hatte, wurde das Gemisch 3 st auf Rückflußtemperatur erhitzt. Der pH des Gemischs wurde dann unter Verwendung von wässriger Natriumhydroxidlösung auf 10 eingestellt, und das restliche feste Material wurde durch Filtration entfernt. Das abgekühlte Filtrat wurde unter Verwendung von wässriger Salzsäure auf einen pH-Wert von 6 bis 7 angesäuert, worauf das Wasser entfernt wurde und der feste Rückstand mit Chloroform extrahiert wurde, wodurch 212 g eines Materials erhalten wurden, das 12,6 Gew.-% Phosphor (theoretischer Wert = 12,6%) enthielt. Dieses Material wurde in Methanol aufgelöst und mit Brom behandelt. Das Produkt wurde wie in Beispiel 1 isoliert. Das Produkt enthielt 56,2 Gew.-% Brom.

Beispiel 4 Flammhemmende Eigenschaften von Tris-(2,4-dibromo-5-aminophenyl)-phosphinoxid

A. 3 Teile des gemäß Beispiel 1 Teil C hergestellten Phosphinoxids und 100 Teile Polyäthylen wurden auf einer Zweiwalzenmühle gemischt. Proben, die aus der erhaltenen homogenen Platte herausgeschnitten worden waren, zeigten einen Sauerstoffbeschränkungsindexwert von 24,1 und waren beim Entzünden in Luft selbsterlöschend.

B. 8 Teile des Phosphinoxids von Beispiel 1 Teil C und 100 Teile Polypropylen wurden auf einer Zweiwalzenmühle gemischt. Proben, die aus der erhaltenen homogenen Folie herausgeschnitten worden waren, zeigten einen Sauerstoffbeschränkungsindexwert von 25,8 und waren gemäß der Einstufung von Teil A selbsterlöschend.

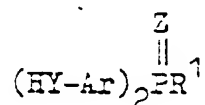
C. Ein Polyurethanschaum wurde unter Verwendung der folgenden Bestandteile hergestellt:

Polyol G-435 (eine Tetrahydroxy- verbindung mit einem Hydroxyläquiva- lentgewicht von 435).	50 Gew.-Teile		
Produkt von Beispiel 1 C	50	"	"
Diäthanolamin	1	"	"
Zinn(II)-octoat	1	"	"
Polysilicon-oberflächenmittel	1,5	"	"
Fluorkohlenstofftreibmittel	37	"	"

Die Bestandteile wurden sorgfältig 8 bis 10 sek unter Verwendung eines Hochleistungsrührers gemischt, worauf die erhaltene Zusammensetzung mit 96 Teilen Polymethylen-polyphenyl-isocyanat (vertrieben durch Upjohn Co.) vereinigt wurde. Das Gemisch wurde homogenisiert und dann in einen oben offenen Behälter gegossen und bei Raumtemperatur expandieren gelassen. Der gehärtete Schaum war selbsterlöschend, wenn er gemäß ASTM-Test Method Nr. 1692 eingestuft wurde. Das Polymer war ein Harnstoff/Urethan-Mischpolymer.

Patentansprüche

1. Flammhemmende Verbindungen der allgemeinen Formel



worin Ar für ein Arylenkohlenwasserstoffradikal steht, das bis zu 12 Kohlenstoffatome und ein oder mehrere Brom- oder Chloratome enthält; R^1 für ein Ar_nH-, Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl-, Alkaryl- oder Aralkylkohlenwasserstoffradikal mit bis zu 12 Kohlenstoffatomen steht; Y für das zweiwertige Radikal -NH- oder -O- steht; und Z für Sauerstoff oder Schwefel steht.

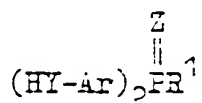
2. Flammhemmende Verbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Ar für ein Phenylradikal steht, das mindestens ein Bromatom als Substituenten enthält, und Y für ein Iminoradikal (-NH-) steht.

3. Flammhemmende Verbindungen nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß R^1 für ein Ar_nH- oder ein Methylradikal steht.

4. Flammhemmende Verbindungen nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß Z für Sauerstoff steht.

5. Flammhemmende Polymerzusammensetzung, dadurch gekennzeichnet, daß sie folgendes enthält: (a) ein Polyolefin, einen gesättigten oder ungesättigten Polyester, ein Polyamid,

ein Polyimid oder ein Vinylpolymer und (b) zwischen 6 und 30 Gew.-%, bezogen auf den Halogengehalt, eines oder mehrerer halogenierter aromatischer Phosphinoxide oder -sulfide der allgemeinen Formel



worin Ar für ein Arylenkohlenwasserstoffradikal steht, das bis zu 12 Kohlenstoffatome und ein oder mehrere Brom- oder Chloratome enthält; R^1 für ein Aryl-, Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl-, Alkaryl- oder Alkylkohlenwasserstoffradikal mit bis zu 12 Kohlenstoffatomen steht; Y für das zweiwertige Radikal -NH- oder -C- steht; und Z für Sauerstoff oder Schwefel steht.

6. Flammhemmende Polymerzusammensetzung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß Ar für ein Phenylradikal steht, welches mindestens ein Bromatom als Substituenten enthält, und Y für ein Iminoradikal (-NH-) steht.

7. Flammhemmende Polymerzusammensetzung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer aus Polyäthylen, Polypropylen oder einem Polyurethan besteht.

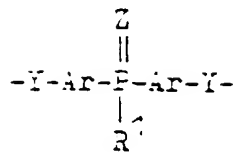
8. Flammhemmende Polymerzusammensetzung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß R^1 für Ar oder ein Methylradikal steht.

9. Flammhemmende Polymerzusammensetzung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß Z für Sauerstoff steht.

10. Flammhemmendes Polymer, dadurch gekennzeichnet, daß es zwischen 6 und 30 Gew.-% Halogen enthält, wobei das Polymer zumindest teilweise aus Wiederholungseinheiten der Formel

BAD ORIGINAL

309820/1075



besteht, worin Ar für ein Arylenkohlenwasserstoffradikal steht, das bis zu 12 Kohlenstoffatome und ein oder mehrere Brom- oder Chloratome enthält; R^1 für ein $ArYH-$, Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl-, Alkaryl- oder Aralkylkohlenwasserstoffradikal mit bis zu 12 Kohlenstoffatomen steht; Y für das zweiwertige Radikal $-NH-$ oder $-C-$ steht; und Z für Sauerstoff oder Schwefel steht.

11. Flammhemmendes Polymer nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß es zwischen 6 und 15 Gew.-% Brom enthält, wobei Ar für ein Phenylradikal steht, das mindestens ein Bromatom als Substituenten enthält, und Y für ein Imino-radikal ($-NH-$) steht.

12. Flammhemmendes Polymer nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß R^1 für ein $ArYH-$ oder Methylradikal steht.

13. Flammhemmendes Polymer nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß Z für Sauerstoff steht.

14. Flammhemmendes Polymer nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer ein Urethan/Harnstoff-Mischpolymer ist.

PATENTANWÄLTE
DR. WIG. HERRICH, DR. HANS H. COHR
DEPLING & STÄUBER

309820/1075

BAD ORIGINAL